

PCT/JP03/15435

09. 1. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/JP 03 JUN 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 7月 9日

出願番号  
Application Number: 特願2003-272467

[ST. 10/C]: [JP2003-272467]

出願人  
Applicant(s): 旭化成株式会社

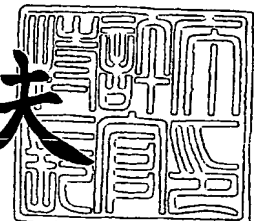
RECEIVED	
03 FEB 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号

出証特2003-3107423

【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1030836  
【提出日】 平成15年 7月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01G 1/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内  
    【氏名】 孫 恩海  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内  
    【氏名】 丸山 睦弘  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000033  
    【氏名又は名称】 旭化成株式会社  
    【代表者】 蛭田 史郎  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-350998  
    【出願日】 平成14年12月 3日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 011187  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

水を 10 重量%以上含む水溶液中において、銅カルボキシル化合物を還元して酸化第一銅微粒子を製造する際に、銅カルボキシル化合物 1 モルに対し、0.4～5.0 モルのヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を用いて銅カルボキシル化合物を還元することを特徴とする平均一次粒径 100 nm 未満の酸化第一銅微粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記溶液中に、アルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物およびアミド化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の有機化合物が含まれていることを特徴とする請求項 1 記載の酸化第一銅微粒子の製造方法。

【請求項 3】

銅カルボキシル化合物が酢酸銅であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の酸化第一銅微粒子の製造方法

【請求項 4】

請求項 1～3 記載のいずれか 1 項に記載の方法で得られた酸化第一銅超微粒子を、水および／または有機分散媒に再分散させることを特徴とする酸化第一銅分散体の製造方法。

【請求項 5】

分散媒が、多価アルコールを 10 重量%以上含むことを特徴とする請求項 4 記載の酸化第一銅分散体の製造方法。

【請求項 6】

酸化第一銅粒子が、分散体中において浮遊したコロイド状態にあることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の酸化第一銅分散体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】酸化第一銅超微粒子の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化第一銅超微粒子の製造方法に関する。得られる酸化第一銅超微粒子は、導体ペースト等に用いられる銅化合物の原料、顔料、触媒、着色剤等に利用可能である。

【背景技術】

【0002】

酸化第一銅微粒子の作成方法には、物理的方法および化学的方法がある。物理的方法としては、硝酸銅水溶液を1000℃程度の不活性雰囲気にある反応炉中に、微小液滴として噴霧して、硝酸銅を酸化第一銅に還元する方法が知られている（例えば、非特許文献1参照）。この方法は、酸化第一銅の生産性が高いという利点があるが、得られる粒子の粒径は0.1～1.5 μmの範囲に拡がるという問題がある。

【0003】

溶液中での化学反応を利用する化学的方法としては、塩化銅食塩水溶液をアルカリ中和後、熟成処理することにより酸化第一銅を得る方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。この方法は、不純物の少ない酸化第一銅が得られるという利点があるが、得られる粒子の粒径は数μm以上に大きくなるという問題がある。

【0004】

粒径が100 nmより小さい酸化第一銅微粒子の製造方法としては、有機銅化合物（銅-N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン錯体）を、ヘキサデシルアミン等の保護剤の存在下、不活性雰囲気の下で、300℃程度の高温で加熱する方法が知られている（例えば、非特許文献2参照）。この方法によると、10 nm程度の小さな粒径をもった酸化第一銅微粒子を得ることができるが、原料の有機銅化合物、保護剤および有機溶媒が高価であるため、得られる酸化第一銅微粒子が高価なものになる。加えて、不活性雰囲気下での反応のため、特別な反応装置が必要になるという問題点がある。

【0005】

さらに、粒径が100 nmより小さい酸化第一銅微粒子の製造方法として、ポリオール溶媒中に水と銅塩を加えて加熱還元する方法が公知である（例えば、非特許文献3参照）。この方法は、保護剤を必要とせず、安価な媒体中、大気雰囲気下で50～100 nmの酸化第一銅微粒子が得られるという利点がある。しかしながら、この方法は、高価な有機銅化合物（銅アセチルアセトナト錯体）を原料とするために、得られる酸化第一銅微粒子が高価なものになる。さらに、合成プロセスとしては、一旦有機銅化合物を加熱溶解させたのち、反応に必要な水を後添加し、さらに昇温して有機銅の還元温度で加熱する必要がある、合成操作が煩雑であるという問題がある。また、長時間の加熱を必要とする。

以上の理由により、安価な原料を用いて、より容易な反応プロセスによって、100 nmより小さい酸化第一銅微粒子を得る製造方法の確立が望まれている。

【0006】

【特許文献1】特許第1647911号

【非特許文献1】ジャーナル オブ マテリアルリサーチ、11号、11巻、1996年、p. 2861 (Journal of Material Research, No.11, vol.11, 1996, p2861)

【非特許文献2】ジャーナル オブ アメリカン ケミカルソサイエティ 1999年 121巻 p. 11595 (Journal of American Chemical Society, 1999, vol. 121, p11595)

【非特許文献3】アンゲバンテ ケミ インターナショナル エディション、40号、2巻、p. 359、2001年 (Angewandte Chemie International edition, 2001, No.40, Vol2, p359)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、安価な原料を用いて、容易な反応プロセスにより、平均一次粒径 100 nm 未満の酸化第一銅微粒子を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の目的を達成する酸化第一銅超微粒子の製造法について鋭意検討を進めた結果、水を 10 重量%以上含有する水溶液において、銅カルボキシル化合物を還元する際に、銅カルボキシル化合物 1 モルに対し、0.4～5.0 モルのヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を加えることにより、平均 1 次粒径 100 nm 未満の酸化第一銅超微粒子が得られることを見出し、発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) 水を 10 重量%以上含む水溶液中において、銅カルボキシル化合物を還元して酸化第一銅微粒子を製造する際に、銅カルボキシル化合物 1 モルに対し、0.4～5.0 モルのヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を用いて銅カルボキシル化合物を還元することを特徴とする平均一次粒径 100 nm 未満の酸化第一銅微粒子の製造方法。

(2) 前記溶液中に、アルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物およびアミド化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の有機化合物が含まれていることを特徴とする (1) に記載の酸化第一銅微粒子の製造方法。

(3) 銅カルボキシル化合物が酢酸銅であることを特徴とする (1) または (2) に記載の酸化第一銅微粒子の製造方法

(4) (1)～(3) のいずれか 1 つに記載の方法で得られた酸化第一銅超微粒子を、水および／または有機分散媒に再分散させることを特徴とする酸化第一銅分散体の製造方法。

(5) 分散媒が、多価アルコールを 10 重量%以上含むことを特徴とする (4) に記載の酸化第一銅分散体の製造方法。

(6) 酸化第一銅粒子が、分散体中において浮遊したコロイド状態にあることを特徴とする (4) または (5) に記載の酸化第一銅分散体の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の製造方法により、平均 1 次粒径 100 nm 未満の酸化第一銅微粒子、およびその分散体を容易に製造できる。得られる粒子は粒径が小さいので、高密度配線の導電性フイラー原料として用いることが可能である。また、得られた酸化第一銅微粒子組成物は容易に還元が可能であり、500℃未満の低温で、還元・焼結し、銅薄膜を形成することが可能である。

さらに、この粒子は粒径が極めて小さいので、得られるコロイド分散液はインクジェット法で微細配線を形成する際のインクとして好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明に使用される銅原料は、銅カルボキシル化合物である。銅カルボキシル化合物は、水を 10 重量%以上含む水溶液に溶ける限りにおいて、その化学組成に制限はなく、酢酸銅等の市販の銅カルボキシル化合物、銅塩とカルボキシル基含有化合物を反応させることによって得られる銅カルボキシル化合物等を用いることができる。銅カルボキシル化合物の中で、最も好ましい化合物は酢酸銅である。

【0012】

銅塩とカルボキシル基含有化合物との反応に用いられる銅塩としては、水酸化銅、硝酸銅、炭酸銅等を例示できる。カルボキシル基含有化合物としては、化合物分子中にカルボン酸またはその塩を含む化合物であって、例えば、飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸、およびこれらの塩等が挙げられる。その一例を挙げると、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブチル酢酸等がある。

## 【0013】

銅塩とカルボキシル化合物との反応は、ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を加えて酸化第一銅に変換する直前に同じ反応容器で行ってもよく、あらかじめ別の反応容器で行ってもよい。これらの銅カルボキシル化合物を1種のみ、または2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0014】

本発明によると、銅カルボキシル化合物が溶解された、水を10重量%以上含む溶液に、銅カルボキシル化合物1モルに対し、0.4～5.0モルのヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を投入し、銅カルボキシル化合物を還元することによって、平均1次粒径が100nm未満の酸化第一銅超微粒子が得られる。

## 【0015】

ヒドラジン誘導体としては、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、 $\beta$ ヒドロキシエチルヒドラジン等のアルキルヒドラジン、硫酸ヒドラジン、中性硫酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン等のヒドラジン塩類等が挙げられる。これらは、ヒドラジン以外の、構造上、窒素-窒素結合を有し、還元性を有する化合物である。ヒドラジンおよびヒドラジン誘導体の中でヒドラジンが好ましい。ヒドラジンは、無水ヒドラジンおよび水加ヒドラジンのいずれも使用可能であるが、安全の観点からは、水加ヒドラジンが好ましい。

## 【0016】

ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体が液体の場合、そのまま反応容器に投入してもよいし、希釈して反応容器に投入してもよい。ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体が固体の場合、反応溶媒に溶かして、反応容器に投入するのが好ましい。水加ヒドラジンを水で希釈して反応容器に投入する場合における、水加ヒドラジンの好ましい濃度は5重量%以上である。

## 【0017】

ヒドラジンの還元力を調整するために、反応生成物に影響を与えない範囲において、反応液またはヒドラジン水溶液に塩基性物質を添加してもよい。塩基性物質の添加により、得られる酸化第一銅粒子の粒径が小さくなる場合があり、小粒径の酸化第一銅を得る場合に好ましい。塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基性化合物が特に好ましい。

## 【0018】

本発明において、添加するヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体の量は、銅カルボキシル化合物1モルに対し、0.4～5.0モル、好ましくは0.9～2.0である。ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体対銅カルボキシル化合物のモル比が0.4未満の場合、還元反応が遅くなり、酸化第一銅の平均1次粒径が100nmを越える。ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体対銅カルボキシル化合物のモル比が5.0を越えると、酸化第一銅粒子の他に、銅粒子が20重量%以上生成する。

## 【0019】

本発明に用いられる反応媒体は、水単独、または水以外の有機化合物を90重量%以下含有する混合水溶液である。混合水溶液中の好ましい水の範囲は20重量%以上80%重量未満である。反応媒体に水以外の有機化合物を含む混合水溶液を用いると、得られる酸化第一銅超微粒子の平均1次粒径がより小さくなるので好ましい。

## 【0020】

本発明に用いられる有機化合物は、水に均一に混合し、還元剤であるヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体と反応しない限りにおいて制限はなく、アルコール系化合物、エーテル系化合物、エステル系化合物、アミド系化合物等が使用可能である。取り扱いの観点から、室温において液状である有機化合物が好ましい。中でもアルコール系化合物が好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ペンタンジ

オール、ヘキサオール、オクタジオール等が挙げられる。

【0021】

反応液中の銅カルボキシル化合物の好ましい濃度は、反応液と銅カルボキシル化合物を合わせた重量に対して、好ましくは0.01重量%以上、50重量%以下、より好ましくは3重量%以上、20重量%以下である。

銅カルボキシル化合物は、反応液に実質的に溶解している必要があるが、その一部が反応溶媒に未溶解であっても、酸化第一銅超微粒子を得る上で実質的には問題ない。銅カルボキシル化合物の濃度が0.01重量%未満では、1回の反応で得られる酸化第一銅微粒子の収量が少なくなり、50重量%を越えると、銅カルボキシル化合物と、ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体の反応が不均一になる場合がある。

【0022】

本発明において、最適な反応温度は、銅カルボキシル化合物と、ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体の組み合わせ、および反応液の選択によって変わるが、5℃以上85℃未満で行なうことが好ましい。5℃未満の温度では、銅カルボキシル化合物の溶解度が低下して析出する場合があり、85℃以上では、得られる酸化第一銅の粒径が大きくなる傾向がある。銅カルボキシル化合物として酢酸銅を用い、水加ヒドラジンを還元剤に用いる場合には、最も好ましい温度範囲は15～35℃である。

【0023】

本発明により製造される平均一次粒径100nm未満の酸化第一銅微粒子は、純粋な酸化第一銅微粒子だけでなく、銅の価数が1価以外の状態にある酸化銅や、その他の副生成物が5重量%以下の範囲で含まれているものも含む。

本発明で得られる酸化第一銅微粒子は、平均1次粒径が100nm未満である。酸化第一銅微粒子は互いに弱く接触して軟凝集体を形成しており、還元反応終了後には、反応器の底部に沈降物として得られる。この沈降物を、適切な水および／または有機分散媒に再分散させることにより、酸化第一銅分散体を得ることができる。酸化第一銅分散体を得る際の好ましい分散媒は、多価アルコールを10重量%以上含む分散媒である。多価アルコールは、酸化第一銅軟凝集体を均一に再分散させることができるので好ましい。

【0024】

多価アルコールは、分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、固体であっても、液体であってもよい。これらの多価アルコールは、室温で液状の場合には、それ単独で分散媒としてもよいし、水および／または他の液状有機溶媒を溶解・希釈のために混合して用いることが可能である。液状有機溶媒は、酸化第一銅微粒子の分散を阻害しない限りにおいて、その種類に制限はない。

【0025】

室温において溶液である多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール等が挙げられる。これらの多価アルコールは単独で用いてもよいし、複数の多価アルコールを混合して用いてもよい。

【0026】

沈降した酸化第一銅超微粒子軟凝集体の水および／または有機分散媒への再分散には、粉体を液体に分散させる一般的な方法を用いることができる。例えば、超音波法、ミキサー法、3本ロール法、ボールミル法等を挙げることができる。通常は、これらの分散手段の複数を組み合わせて分散を行う。酸化第一銅分散体を得るために必要な分散時間は、分散方法にも依存するが、例えば、超音波法を用いる場合には、5分程度である。酸化第一銅は、酸素によって酸化される場合があるので、これらの分散処理は、窒素雰囲気等の不活性雰囲気中に行なうのが好ましい。

【0027】

分散体中の酸化第一銅粒子の重量、分散媒の種類等を選択することによって、酸化第一

銅が分散液中で沈まず浮遊した状態にある酸化第一銅コロイド分散液を得ることも可能である。コロイド分散液を得るための、酸化第一銅粒子の好ましい重量は50%以下、より好ましくは40%以下である。分散媒に占める多価アルコールの好ましい割合は60重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。

#### 【0028】

酸化第一銅粒子の平均一次粒径は、日本分光株式会社製透過型電子顕微鏡（JEM-4000FX）を用いて表面を観察して測定する。電子顕微鏡による表面観察において、視野の中から、一次粒子径が比較的そろっている個所を3ヶ所選択し、被測定物の粒径測定に最も適した倍率で撮影する。おのおのの写真から、一番多数存在すると思われる一次粒子を3点選択し、その直径をものさしで測り、粒倍率をかけて一次粒子径を算出する。これらの値の平均値を平均一次粒径とする。得られた粒子が酸化第一銅であることは、株式会社リガク製X線回折装置（Rigaku-RINT 2500）を用いて、 $36.5^\circ$ 、および $42.4^\circ$ にそれぞれ（111）、（200）面に由来する強い回折ピークを観測し、酸化第一銅のXRDパターンと一致することで確認する。

#### 【実施例】

#### 【0029】

本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0030】

##### 【実施例1】

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8gに精製水70mlを加えた。25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が1.2になるように64重量%のヒドラジン抱水物2.6mlを加えて反応させ、平均一次粒径20nmの酸化第一銅微粒子を得た。

#### 【0031】

##### 【実施例2】

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8gに精製水70mlを加えた。25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が1.1になるように20重量%のヒドラジン抱水物7.8mlを加えて反応させ、平均一次粒径30nmの酸化第一銅微粒子を得た。

#### 【0032】

##### 【実施例3】

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8gに精製水70mlを加えた。25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が0.6になるように64重量%のヒドラジン抱水物1.32mlを加えて反応させ、平均一次粒径30nmの酸化第一銅微粒子を得た。

#### 【0033】

##### 【実施例4】

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8gに精製水70mlを加えた。25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が3.0になるように64重量%のヒドラジン抱水物6.5mlを加えて反応させ、平均一次粒径60nmの酸化第一銅微粒子を得た。

#### 【0034】

##### 【実施例5】

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8gに精製水70mlを加えた。60℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が0.9になるように64重量%のヒドラジン抱水物2mlを加えて反応させ、平均一次粒径50nmの酸化第一銅微粒子を得た。

#### 【0035】

##### 【実施例6】

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8gに精製水50mlおよびエチレングリコール20mlを加えた。室温25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が0.9になるように64重量%のヒドラジン抱水物2.0mlを加えて反応させ、平均一次粒径10nmの酸化第一銅微粒子を得た。

#### 【0036】

## [実施例 7]

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 g に精製水 40 ml およびエタノール 30 ml を加えた。室温 25℃ で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が 1.1 になるように 64 重量% のヒドラジン抱水物 2.4 ml を加えて反応させ、平均一次粒径 10 nm の酸化第一銅微粒子を得た。

【0037】

## [実施例 8]

精製水 60 ml に水酸化銅（和光純薬工業株式会社製）1.95 g と無水酢酸 3 ml を加えた。さらに 64 重量% のヒドラジン抱水物 1.6 ml を加え、25℃ で攪拌したところ、平均一次粒径 60 nm の酸化第一銅微粒子を得た。

【0038】

## [実施例 9]

無水硫酸銅（和光純薬工業（株）製）32 g（0.2 mol）を精製水 600 ml に溶解させ、30℃ で攪拌しながら無水酢酸（和光純薬工業（株）製）20 ml を加えた。数分後、攪拌しながら 1 M 水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）300 ml とヒドラジン抱水物（和光純薬工業（株）製）15 ml を加えて反応させ、平均粒径 15 nm の酸化第一銅微粒子を得た。

【0039】

## [実施例 10]

水酸化銅（和光純薬工業（株）製）19.5 g（0.2 mol）を精製水 600 ml に溶解させ、30℃ で攪拌しながら無水酢酸（和光純薬工業（株）製）20 ml を加えた。数分後、攪拌しながら 1 M 水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）300 ml とヒドラジン抱水物（和光純薬工業（株）製）12 ml を加えて反応させ、平均粒径 20 nm の酸化第一銅微粒子を得た。

【0040】

## [実施例 11]

硝酸銅（和光純薬工業（株）製）47.3 g（0.2 mol）を精製水 600 ml に溶解させ、30℃ で攪拌しながら無水酢酸（和光純薬工業（株）製）20 ml を加えた。数分後、攪拌しながら 1 M 水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）300 ml とヒドラジン抱水物（和光純薬工業（株）製）15 ml を加えて反応させ、平均粒径 15 nm の酸化第一銅微粒子を得た。

【0041】

## [実施例 12]

硝酸銅（和光純薬工業（株）製）47.3 g（0.2 mol）を精製水 600 ml に溶解させ、30℃ で攪拌しながらプロピオン酸（和光純薬工業（株）製）20 ml を加えた。数分後、攪拌しながら 1 M 水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）100 ml とヒドラジン抱水物（和光純薬工業（株）製）7.5 ml を加えて反応させ、平均粒径 20 nm の酸化第一銅微粒子を得た。

【0042】

## [実施例 13]

硝酸銅（和光純薬工業（株）製）47.3 g（0.2 mol）を精製水 600 ml に溶解させ、30℃ で攪拌しながら酢酸ナトリウム（和光純薬工業（株）製）8.2 g を加えた。数分後、攪拌しながら 1 M 水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）400 ml とヒドラジン抱水物（和光純薬工業（株）製）7.5 ml を加えて反応させ、平均粒径 20 nm の酸化第一銅微粒子を得た。

【0043】

## [実施例 14]

300 ml ビーカーに無水酢酸銅 3.6 g と精製水 30 ml を加え、20 分攪拌した。反応液温度を 30℃ に設定し、攪拌しながら  $\beta$ -ヒドロキシエチルヒドラジン（日本ヒドラジン工業株式会社製）を 2 ml を加え、20 分間反応させた。平均一次粒径 30 nm の

酸化第一銅微粒を得た。

【0044】

[実施例15]

実施例1と同様の方法によって得られた酸化第一銅微粒3.1gに、ジエチレングリコール6.0gと、添加剤としてポリエチレングリコール(平均分子量200、和光純薬工業(株)製)3.0gを加えた。超音波分散を施して、酸化第一銅微粒を含む酸化第一銅コロイド分散液を調整した。この分散液を120mm□のガラス板上に、塗布厚50μmのバーコーターで50mm×100mmの面積に塗布を行った。塗布したガラス板を、窒素ガス気流下のホットプレート上で350℃×1h焼成を行なって、ガラス板上に銅薄膜を得た。得られた銅薄膜は、厚み2.5μm、体積抵抗値 $7 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ であった。

【0045】

[比較例1]

無水酢酸銅(和光純薬工業株式会社製)8gに精製水70mlを加えた。室温25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が5.5になるように64重量%のヒドラジン抱水物12.0mlを加えて反応させると、生成物には金属銅が約20重量%含まれていた。

【0046】

[比較例2]

無水酢酸銅(和光純薬工業株式会社製)8gに精製水70mlを加えた。室温25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が0.3になるように64重量%のヒドラジン抱水物0.66mlを加えて反応させたところ、得られた酸化第一銅の平均1次粒径は200nmと大きかった。

【0047】

[比較例3]

塩化銅(和光純薬工業株式会社製)0.22gに精製水10mlを加えた。室温25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が0.6になるように64重量%のヒドラジン抱水物50μlを加えて反応させ、第一酸化銅微粒子は得られず、銅が生成した。

【0048】

[比較例4]

硫酸銅(和光純薬工業株式会社製)0.26gに精製水10mlを加えた。室温25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が0.6になるように64重量%のヒドラジン抱水物50μlを加えて反応させ、第一酸化銅微粒子は得られず、生成物の主成分は銅であった。

【0049】

[比較例5]

水酸化銅(和光純薬工業株式会社製)0.16gに精製水10mlを加えた。室温25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が0.9になるように64重量%のヒドラジン抱水物75μlを加えて反応させたところ、得られた酸化第一銅の平均1次粒径は300nmと大きかった。

【0050】

[比較例6]

無水酢酸銅(和光純薬工業株式会社製)8gにジエチレングリコール70mlを加えた。室温25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が1.2になるように64重量%のヒドラジン抱水物2.6mlを加えて反応させた所、得られた粒子は銅であった。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明により得られる酸化第一銅分散体は、塗料、金属配線材料、導電材料等の用途に好適に用いられる。酸化第一銅の粒径がきわめて小さいために、比較的低温での還元が可能であり、実装分野における、配線材料、樹脂付き金属箔等の用途等に特に好適に用いら

れる。

【0052】

酸化第一銅コロイド分散液は分散液の粘度が低く、インクジェット法等の手法により、必要な場所に、必要量のみを塗布することが可能であるので、省資源であるという観点において好ましい。

【0053】

また、粒径が小さいために表面積が大きく、酸化第一銅の半導体性等を利用した光触媒等の用途においては活性の向上が期待される。さらに塗料として用いる場合には、粒子が小さいために平滑な塗膜が得られる等の効果が期待される。汚染防止塗料として用いる場合にも、酸化第一銅粒子の表面積が大きいので、汚染防止効果が大きいことが期待される。

【書類名】 要約

【要約】

【課題】 安価な原料を用いて、容易な反応プロセスにより、平均一次粒径 1 0 0 n m 未満の酸化第一銅微粒子を得る製造方法を提供すること。

【解決手段】 水を 1 0 重量%以上含む水溶液中において、銅カルボキシル化合物をヒドラジンで還元して酸化第一銅を得る際に、銅カルボキシル化合物 1 モルに対し、0. 4 ~ 5. 0 モルのヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を加える。得られた酸化第一銅微粒子を水および／または有機分散媒に再分散させ、酸化第一銅分散体を得る。

【選択図】 選択図なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 7 2 4 6 7
受付番号	5 0 3 0 1 1 4 1 2 6 1
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 7 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000000033
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
【氏名又は名称】	旭化成株式会社

特願2003-272467

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社